

**ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ 3Д-ПЕЧАТИ ИМПЛАНТАТОВ НА ОСНОВЕ
КАЛЬЦИЕВОФОСФАТНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ**Н.Е. Торопков, Н.С. Антонкин

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Т.С. Петровская, профессор, д.т.н. В.И. Верещагин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: zerogooff@gmail.com**OBTAINED BY 3D-PRINTING IMPLANTS BASED ON CALCIUM PHOSPHATE COMPOSITES
WITH POLYMER MATRIX**N.E. Toropkov, N.S. Antonkin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. T.S. Petrovskaya, Prof., Dr. V.I. Vereshchagin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: zerogooff@gmail.com

Abstract. Work considered composites with high content of calcium phosphate in the composite based on polylactide. It is shown that increasing the filler content of the polymer is necessary to use a plasticizer. Carried out physico-chemical studies on these composites suitable for use in medicine.

Введение. На данный момент ведется активный поиск биосовместимых материалов для имплантатов, используемых в травматологии и ортопедии и направленных на коррекцию травм и уменьшение риска осложнений заболевания костной ткани имеющих малые послеоперационные осложнения [1]. Золотым стандартом в биоинженерии костной ткани, например, в челюстно-лицевой хирургии является аутологичная (собственная) кость, однако, малый объем изымаемой костной ткани и многостадийность оперативного вмешательства являются существенным ограничением ее использования [2]. Ввиду этого целесообразно рассматривать в имплантологии потенциальные материалы, способные замещать костные дефекты и выполнять полноценно все механические свойства кости без причинения неудобств носителю.

Цель работы: разработать серию композитов на основе синтезированных фосфаты кальция – L,D-полилактид, пригодных для печати на принтере по технологии FDM, имеющих достаточную прочность для использования их в имплантологии.

Методы и материалы. Ключевым компонентом композита является синтетический гидроксипатит (ГА), полученный по ранее разработанной технологии и эффективный с точки зрения физиологии биокерамический образец [3]. В эксперименте использовался L,D-полилактид с молекулярной массой не менее 100.000 г/моль [4]. Для получения композитов ГА с полилактидом (ГА-ПЛА) порошок ГА со средним размером частиц 1 мкм. Для уменьшения агрегирования и равномерного перемешивания порошка, смесь обрабатывалась ультразвуком с частотой 42 кГц. Для увеличения пластических характеристик вводилось определенное количество глицерина. После этого смесь перемешивалась магнитной мешалкой, в течении 5 минут, далее вводился по каплям раствор этилсалицилата и ацетата серебра в хлороформе. После данный композит подвергался переработке на

шнековом экструдере при температуре 120–140 °С, где на выходе получалась нить диаметра $1,74 \pm 0,01$ мм. Далее производилась печать образцов для определения прочности при сжатии на кубиках $1 \times 1 \times 1$ см, прочности на изгиб – на балках $2,5 \times 1 \times 1$ см. Испытания проводились на аппарате INSTRON 5235. Элементный анализ и электронная микроскопия проводились на JEOL JSM-6000. Анализ поверхности на смачиваемость проводился на приборе KRUSS DSA30.

Печать образцов происходила на 3д-принтере Ultimaker2 с модифицированной печатной головкой. Режимы печати: температура – 187 °С, температура подложки – 55 °С, скорость печати - 40мм/мин.

Результаты и обсуждение. Все композиции был подвергнуты испытаниям на сжатие и изгиб. Нами было выяснено, что L,D-полилактид при контакте с ГАП, имеет слабую адгезию. Учитывая, предъявляемое минимальное напряжение сжатия материала не должно быть менее 70 МПа предельная концентрация в чистом композите ГАП-ПЛА составляет 10–12%, удовлетворяющая механической надежности имплантата (рис 1.)

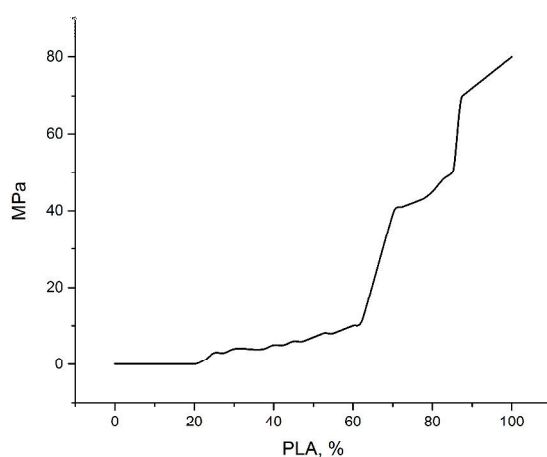


Рис. 1. Зависимость прочности композита ГАП-ПЛА

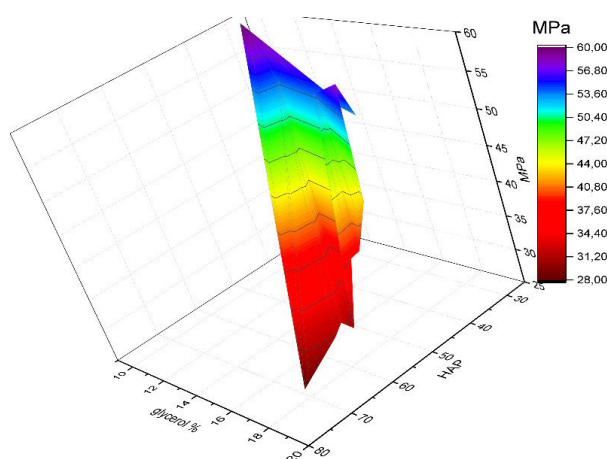


Рис. 2. Зависимость прочности на сжатие образцов, от содержания ГАП и глицерина

Поэтому необходимо введение пластифицирующих компонентов. Нами был выбран в качестве пластификатора глицерин, так как данный компонент является продуктом ферментативного разложения углеводов и не приносит пагубного влияния при его привнесении извне. Нами было установлено, что

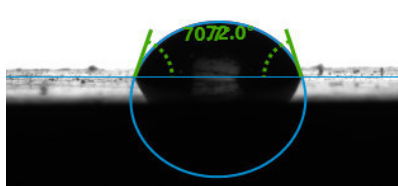
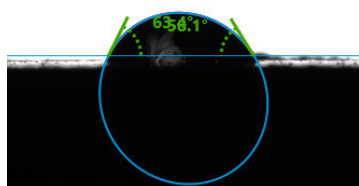
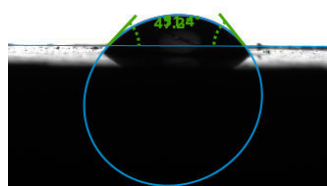
максимальное эффективное содержание глицерина в смеси композита составляет не более 9%, так как прочность композита на основе ГАП-ПЛА падает ниже родной кости (рис. 2).

В ходе наших исследований было замечено, что при насыщении полилактида водой из атмосферы, при печати происходит вспенивание композита с деструкцией полимера, поэтому нами был выбран стабилизатор ацетат серебра в комплексе с этилсалицилатом.

Определена зависимость, что при увеличении массовой доли ГАП в смеси уменьшает краевой угол смачивания, делая поверхность более смачиваемой в изотоническом физиологическом растворе. Уменьшение краевого угла смачивания влияет непосредственно на первый период приживаемости имплантата: чем меньше угол смачивания, тем легче пройдут воспалительные процессы. Введение глицерина и ацетата кальция, также уменьшает угол смачивания (таблица 1).

Таблица 1

Краевой угол смачивания поверхности образцов

		
1 образец (10% ГАП) (70,7°)	2 образец (25% ГАП) (63,1°)	3 образец (50% ГАП) (43,2°)

Закключение. Исследования показали, что увеличение содержания ГАП в чистом композите с ПЛА, приводит к уменьшению прочности экспоненциально, поэтому нами были подобраны пластифицирующие и стабилизирующие добавки, для упрочнения конечных свойств композита, а также улучшения реологических свойств шликера при печати на 3д-принтере.

Выбранная нами перспективная композиция показала хороший результат на прочные характеристики: 82 МПа на сжатие, 39 МПа на изгиб, что соизмеримо с прочностью родной человеческой кости. Также довольно малый угол смачивания 43,2° позволяет судить о хорошей приживаемости имплантата и его положительном поведении в опытах *in vivo*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tevlin, R.; McArdle, A.; Atashroo, D.; Walmsley, G.G.; Senarath-Yapa, K.; Zielins, E.R.; Paik, K.J.; Longaker, M.T.; Wan, D.C. Biomaterials for craniofacial bone engineering // J. Dent. Res. – 2014. – Vol. 93. – P. 1187–1195.
2. Rittweger J., Beller G., Ehrig J., Jung C., Koch U., Ramolla J., Schmidt F., Newitt D., Majumdar S., Schiessl H., Felsenberg D. Bone-muscle strength indices for the human lower leg // Bone Elsevier Science Publishing Company. – 2000. – Vol. 27, № 2. – P. 319–326.
3. N E Toropkov et al Influence of synthesis conditions on the crystallinity of hydroxyapatite obtained by chemical deposition // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2016. – Vol. 156 №1. – P. 6–13.
4. V N Glotova, T N Bikmullina, A E Lukianov, V T Novikov, lactide and lactic acid oligomer solubility in certain solvents // Petroleum & Coal. – 2016. – Vol. 58, Is. 5. – P. 585–589.